



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 293/00, 2/38	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/35178 (43) Date de publication internationale: 15 juillet 1999 (15.07.99)
---	-----------	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02891

(22) Date de dépôt international: 28 décembre 1998 (28.12.98)

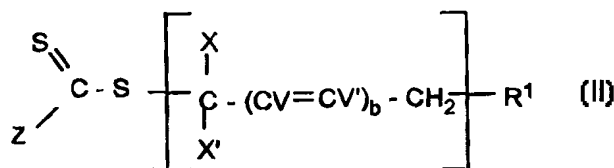
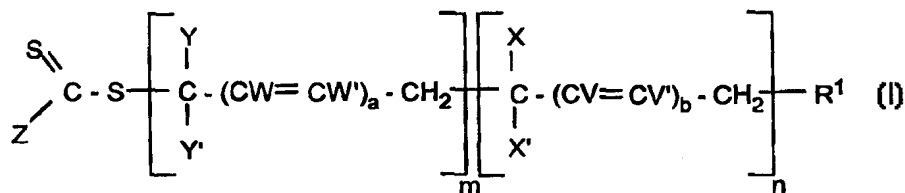
(30) Données relatives à la priorité:
97/16779 31 décembre 1997 (31.12.97) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOUHADIR, Ghenwa
[LB/FR]; 11, résidence du Château de Courcelles, F-91190
Gif sur Yvette (FR). CHARMOT, Dominique [FR/FR]; 10,
rue Colette Audry, F-93310 Le Pré Saint Gervais (FR).
CORPART, Pascale [FR/FR]; 3, allée des Erables, F-95110
Sannois (FR). ZARD, Samir [FR/FR]; 6, impasse des 4
Vents, F-91190 Gif sur Yvette (FR).(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction
de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW,
brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW),
brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: SYNTHESIS METHOD FOR BLOCK POLYMERS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION FROM
DITHIOESTER COMPOUNDS(54) Titre: PROCEDE DE SYNTHÈSE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALEE A
PARTIR DE COMPOSES DITHIOESTERS

(57) Abstract

The invention concerns a method for preparing, by radical polymerisation, block polymers of general formula (I), which consists in contacting: an ethylenically unsaturated monomer of formula $\text{CYY}' (= \text{CW} - \text{CW}')_a = \text{CH}_2$; a precursor compound of general formula (II); a radical polymerisation initiator.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation, par polymérisation radicalaire, de polymères à blocs de formule générale (I), procédé dans lequel on met en contact: un monomère éthyléniquement insaturé de formule $\text{CYY}' (= \text{CW} - \text{CW}')_a = \text{CH}_2$; un composé précurseur de formule générale (II); un initiateur de polymérisation radicalaire.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS
PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE
A PARTIR DE COMPOSES DITHIOESTERS**

5 La présente invention concerne un nouveau procédé un procédé de polymérisation radicalaire donnant accès à des copolymères à blocs.

 Les copolymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique. Ce type de polymérisation présente l'inconvénient de ne permettre la polymérisation que
10 de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène, et de requérir un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des contraintes de mise en oeuvre sévères.

15 La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante. Au cours de cette polymérisation, les macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se recombinent de façon irréversible par couplage ou
20 dismutation. Lorsque la polymérisation se déroule en présence de plusieurs comonomères, la variation de composition du mélange est infiniment faible devant le temps de vie du macroradical de sorte que les chaînes présentent un enchaînement des unités monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

 Par conséquent, jusqu'à récemment il n'existait pas de procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

25 Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". Cette polymérisation radicalaire contrôlée est caractérisée par une terminaison réversible des macroradicaux.

 Plusieurs techniques de polymérisation radicalaire contrôlée sont à présent
30 connues, dans lesquelles les extrémités de chaînes de polymères peuvent être réactivées sous forme de radical par scission homolytique de liaison (par exemple C-O, ou C-Halogène).

 La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs
35 suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
 - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,

- une distribution des masses resserrée,

3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

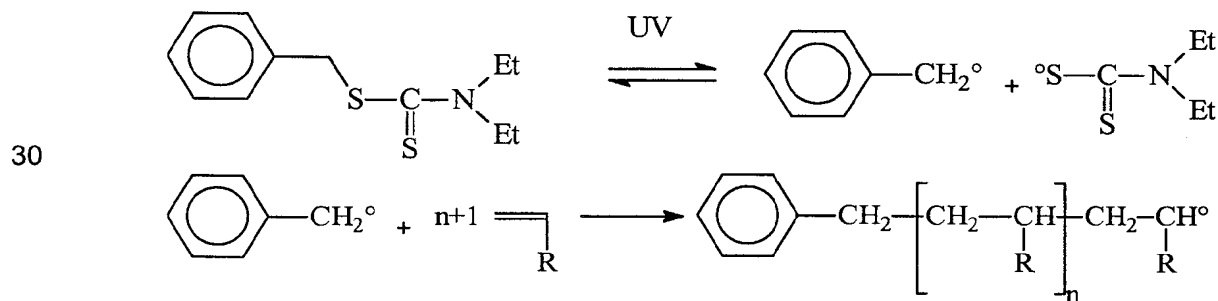
5 Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de consommation du précurseur est très grande (initiation) devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

10

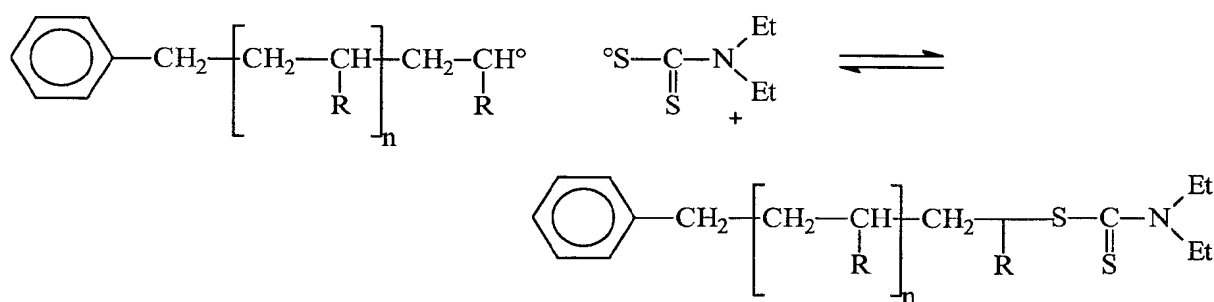
Plusieurs approches ont été décrites pour contrôler la polymérisation radicalaire. La plus couramment citée consiste à introduire dans le milieu des contre-radicaux qui se combinent de façon réversible avec les macroradicaux en croissance, comme par exemple les radicaux nitroxyles (Georges *et al.*, *Macromolecules*, **26**, 2987,(1993)).
 15 Cette technique est caractérisée par des températures élevées pour labiliser la liaison C-O.

Une autre méthode appelée *Atom Transfer Radical Polymerization* fait appel à des sels de métaux de transition associés à des ligands organiques et un amorceur constitué généralement d'un halogénure organique ; le contrôle de la polymérisation est rendu
 20 possible par l'activation réversible de la liaison C-Halogène (Matyjaszewski K., *PCT WO 96/30421*). Un inconvénient de cette polymérisation est qu'elle nécessite une quantité stoechiométrique de métal par chaîne de polymère.

Otsu (Otsu *et al.*, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **3**,127-132,(1982), Otsu *et al. ibid*, **3**,123-140,(1982), Otsu *et al.*, *Polymer Bull.*, **7**,45,(1984), *ibid*, **11**,135,(1984), Otsu
 25 *et al.*, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**,961,(1984), Otsu *et al.*, *Macromolecules*, **19**,2087,(1989)), a montré que certains sulfures organiques, particulièrement les dithiocarbamates, permettaient sous irradiation UV de faire croître des chaînes de façon contrôlée, selon le principe :



3



Réaction 1

Le principe repose sur la photolyse de la liaison C-S qui régénère le macroradical carboné, d'une part, et le radical dithiocarbamyl, d'autre part. Le caractère contrôlé de la réaction est dû à la réversibilité de la liaison C-S sous irradiation UV. Il est ainsi possible d'obtenir des copolymères à blocs. En revanche la vitesse d'échange en espèces propageantes et espèces "dormantes" n'est pas très grande par rapport à la vitesse de propagation ce qui a pour conséquence de générer des distributions en masses moléculaires relativement larges. Ainsi, l'indice de dispersion ($I_p = M_w/M_n$) est compris entre 2 et 5 (Otsu *et al.*, **25**,7/8,643-650,(1989)).

La polymérisation radicalaire contrôlée présente un avantage sur la polymérisation radicalaire conventionnelle lorsqu'il s'agit de préparer des chaînes de bas poids moléculaires et fonctionnalisées (télomères réactifs). De tels polymères sont recherchés pour des applications spécifiques telles que, par exemple, revêtements et adhésifs.

Ainsi, lorsque l'on cherche à synthétiser des chaînes greffées avec en moyenne 2 comonomères fonctionnels, la fraction de chaînes avec au plus un site fonctionnel devient importante quand le degré de polymérisation moyen est inférieur à une valeur seuil (e.g. 20 ou 30). La polymérisation radicalaire contrôlée permet, elle, de réduire, voire inhiber, la formation de ces oligomères à zéro ou un site fonctionnel qui dégradent les performances en application.

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères à blocs.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères à blocs à partir de tous types de monomères.

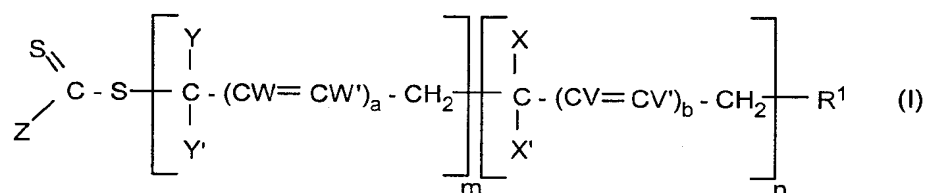
Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères à blocs ne contenant pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation.

- 5 Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire pour la synthèse de copolymères à blocs, lesdits polymères étant fonctionnalisés en bout de chaîne.

Dans ces buts, l'invention concerne un procédé de préparation, par polymérisation radicalaire, de polymères à blocs de formule générale (I) :

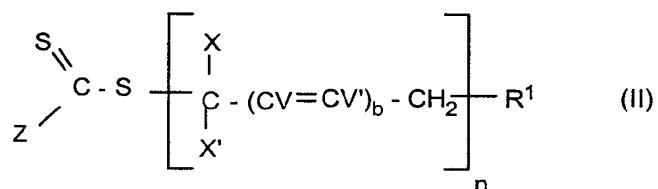
10



procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule $\text{CYY}' (= \text{CW} - \text{CW}')_a = \text{CH}_2$,
- un composé précurseur de formule générale (II) :

15



- un initiateur de polymérisation radicalaire.

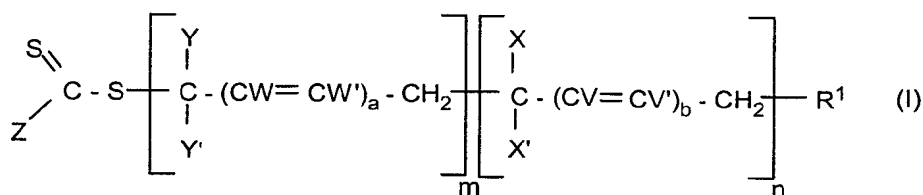
20 L'invention concerne également les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé ci-dessus, et dont l'indice de polydispersité est d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

Enfin, l'invention est relative à des polymères de formules générales (II) présentant un indice de polydispersité d'au plus 2, et plus particulièrement d'au plus 1,5.

25 D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples.

L'invention concerne tout d'abord un procédé de préparation, par polymérisation radicalaire, de polymères à blocs de formule générale (I) :

5



dans laquelle :

- **Z** est un radical alcène ou alcyne, éventuellement substitué par :

- . un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- . un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- . un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- . des groupes alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR'), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR'), carbamoyle (-CONR'₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR'₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR'), S-alkyle, S-aryle, organosilyle,
- . des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

- **R¹** représente :

- . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - . un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués, des groupes : alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR'), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR'), carbamoyle (-CONR'₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR'₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR'), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), organosilyle,
- R' représentant un groupe alkyle ou aryle,

- **V, V', W et W'**, identiques ou différents, représentent : H, un groupement alkyle, ou un halogène,

- **X, X', Y et Y'**, identiques ou différents, représentent H, un halogène, ou un groupe R'', OR'', OCOR'', NHCOH, OH, NH₂, NHR'', N(R'')₂, H₂N⁺O⁻, (R'')₂N⁺O⁻, NHCOR'', CO₂H, CO₂R'', CN, CONH₂, CONHR'' ou CON(R'')₂, dans lesquels R'' est choisi parmi les

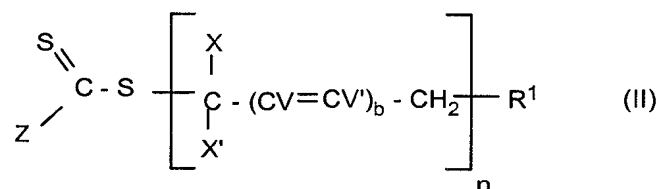
groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène, organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène, ou sulfonique,

- **a** et **b**, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

- 5 - **m** et **n**, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

procédé dans lequel on met en contact :

- 10 - un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$,
 - un composé précurseur de formule générale (II) :



- un initiateur de polymérisation radicalaire.

15

Le procédé consiste à mettre en contact un initiateur de polymérisation radicalaire, un monomère éthyléniquement insaturé et un précurseur de formule générale (II).

- 20 L'**initiateur de polymérisation radicalaire** peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

25 - les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl peroxyacétate, le t-butyl peroxybenzoate, le t-butyl peroxyoctoate, le t-butyl peroxyneodécanoate, le t-butyl peroxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amyl peroxyphthalate, le t-butyl peroxyphthalate, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

30 - les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis

(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

5 . les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires, et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

10 . les persulfate de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

La quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé (II), de préférence d'au plus 5 % en mole.

15

Comme **monomère éthyléniquement insaturé**, on utilise plus spécifiquement selon l'invention les monomères choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques d'acide carboxylique, les amides de la vinylamine, les amides des acides carboxyliques insaturés et les nitriles vinyliques.

20

Le butadiène et le chloroprène correspondent au cas où a et b égalent 1 dans les formules (I), (II) et dans la formule du monomère précédemment donnée.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence C₁-C₈.

25

Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

30

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

35

- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle,

- les halogénures de vinyle,

- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,

5 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides,

 - les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide, ou le vinylacétamide,

 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,

10

 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, la vinylpyrrolidone, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl-(diméthyl)aminopropyle.

15

20 Pour la préparation des copolymères de formule (I) pour lesquels $Y = H$ et $Y' = NH_2$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

25 Pour la préparation des copolymères de formule (I) pour lesquels $Y = H$ et $Y' = OH$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

30 Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère à blocs. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

 Pour que le polymère de formule générale (I) soit un polymère à blocs, le **composé "précurseur" de formule générale (II)** doit être un polymère.

35 Donc n est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 6. Les unités monomères de ce polymère peuvent être identiques ou différentes.

 De préférence, dans la formule (II), R^1 représente :

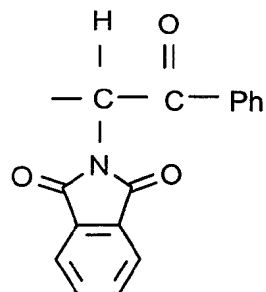
 - un groupe de formule $CR^{12}R^{13}R^{14}$, dans laquelle :

. R^{12} , R^{13} et R^{14} représentent des groupes (i), (ii), ou (iii) tels que définis ci-dessus, ou

. $R^{12} = R^{13} = H$ et R^{14} est un groupe aryle, alcène, ou alcyne, ou

. un groupe $-CO-R^{15}$ dans lequel R^{15} représente un groupe (i), (ii), ou (iii) tels que
5 définis ci-dessus.

De préférence, R^1 est un groupement choisi parmi les groupements benzyle et :



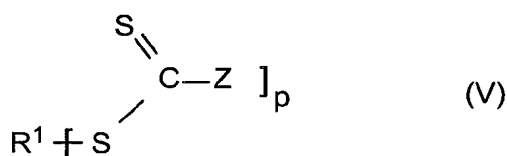
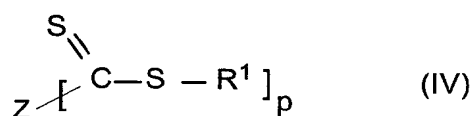
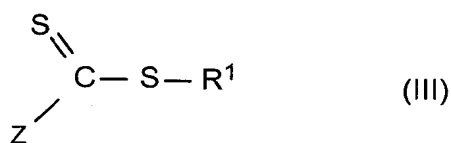
Dans la formule (II), Z est un radical alcène ou alcyne.

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les composés de formule (II) dans laquelle Z est un alcène.

5

Ce polymère précurseur de formule (II) peut être issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CXX'(=CV - CV')_b=CH_2$, par mise en contact dudit monomère avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (III), (IV) ou (V) :

10



15

p étant compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

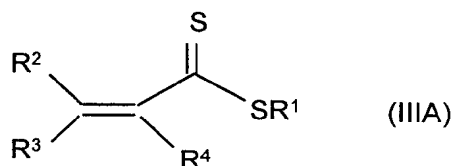
Lors de cette synthèse, les initiateurs de polymérisation radicalaire et les monomères éthyléniquement insaturés sont du type de ceux cités précédemment.

20

Quant aux composés de formules générales (III), (IV) ou (V), les symboles R^1 et Z ont la même signification que précédemment. De même, les préférences quant à ses symboles sont les mêmes que précédemment.

Lorsque Z représente un groupe alcène, les composés de formule (III) correspondent à la formule (IIIA) suivante :

25

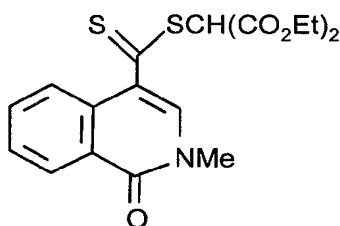


dans laquelle R^2 , R^3 et R^4 représentent :

. un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,

- . un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- . un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- . des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR'), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR'), carbamoyle (-CONR'₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcabonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR'₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR'), S-alkyle, S-aryle, organosilyle,
- . des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires).

Selon une variante de l'invention, le composé de formule (IIIA) peut être tel que R⁴ et R³ font partie d'un même cycle carboné ou hétérocyclique, tel que par exemple, le composé suivant :



- Les composés de formule générale (IIIA), pour laquelle Z représente un alcène, sont facilement accessibles. Ils peuvent notamment être obtenus par réaction d'addition d'un organomagnésien sur un β-oxodithioester. Le β-hydroxydithioester obtenu est ensuite déshydraté pour conduire aux dithioesters α,β éthyléniques de formule générale (IIIA). Un autre mode de préparation de ces composés consiste à réaliser l'addition d'un vinyl magnésien sur le disulfure de carbone, suivie d'une alkylation par un iodure, bromure ou chlorure d'alkyle.

- Le procédé complet de synthèse, par polymérisation radicalaire, d'un polymère à blocs de formule générale (I) selon l'invention peut donc consister à :

- (1) synthétiser un polymère par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')_b = CH₂, d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un composé de formule (III), (IV) ou (V),
- (2) utiliser ce polymère obtenu en tant que précurseur de formule générale (II) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé de formule : CYY' (= CW - CW')_a = CH₂ et un initiateur de polymérisation radicalaire.

Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.

Comme indiqué précédemment, pour la préparation des précurseurs de formule (II) pour lesquels $X = H$ et $X' = NH_2$ (étape (1) ci-dessus définie), on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

De même, pour la préparation des précurseurs de formule (II) pour lesquels $X = H$ et $X' = OH$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Selon ce principe, l'invention concerne également un procédé de préparation de polymères multiblocs, dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé précédemment décrit en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- à la place du composé précurseur de formule (II), le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère "quadribloc", et ainsi de suite. De cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

Donc, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

Les composés de formule (IV) et (V) sont intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composé, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir un copolymère à n blocs.

Ainsi, si p vaut 2, le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère $M1$ en présence du composé de formule (IV) ou (V). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère $M2$. Un copolymère tribloc est obtenu, ce polymère tribloc peut, lui-même, croître à chacun de

ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère "pentabloc" est obtenu en seulement trois étapes.

Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou hyperbranchée.

5

La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. De préférence, elle est mise en oeuvre en émulsion.

De préférence, le procédé est mis en oeuvre de manière semi-continue.

La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés.

En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en polymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et polymère est comprise entre 50 et 99% en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Par polymère, on entend soit le composé de formule (I) pour la synthèse de copolymère à blocs, soit le composé de formule (II) pour la synthèse du polymère précurseur. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et de l'initiateur de polymérisation.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de conduire à des polymères à blocs de formule (I) présentant un indice de polydispersité faible.

Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères.

L'invention concerne donc aussi les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Ces polymères présentent en général un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

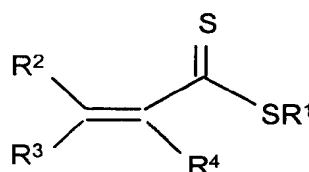
Les polymères à blocs préférés sont ceux présentant au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- polystyrène/polyacrylate de méthyle,
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

Selon un mode particulier, l'invention concerne également le procédé de préparation de polymères à blocs, par polymérisation radicalaire, dans lequel dans une première étape, on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$

- un composé de formule générale (IIIA) :



5 dans laquelle au moins R² ou R³ représente un groupe SR¹, identiques ou différents, et

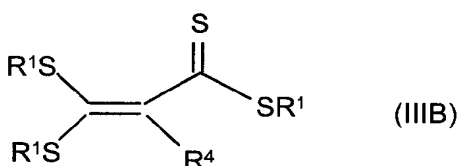
- un initiateur de polymérisation radicalaire,

puis on répète au moins une fois la mise en oeuvre de la première étape en utilisant :

- des monomères différents de la première étape, et

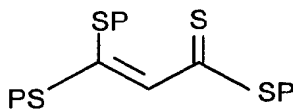
10 - à la place du composé de formule (IIIA), le polymère issu de la mise en oeuvre précédente.

Selon ce mode particulier de l'invention, les groupes R² et/ou R³ représentent des groupes S-alkyle : -SR. Lorsque le radical alkyle R de ce groupe S-alkyle est un radical stabilisé, répondant à la définition du groupe R¹ telle que donnée précédemment, le composé précurseur de formule (IIIA) présente l'avantage de permettre la polymérisation radicalaire vivante sur toutes les extrémités du composé (IIIA) portant des groupes -SR¹. Par exemple, si R² et R³ représentent un groupe -SR¹, identiques ou différents, c'est-à-dire si le composé précurseur répond à la formule (IIIB) suivante :



20

le polymère suivant pourra être obtenu :

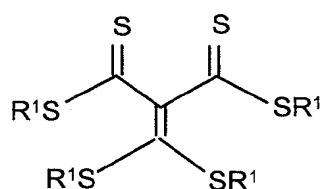
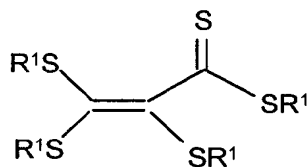


25

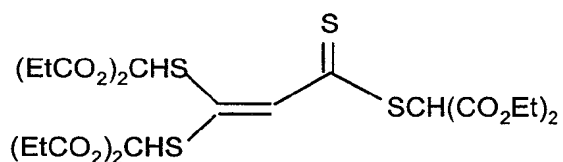
P représentant la chaîne polymère.

On peut également envisager le cas où seul R² (ou R³) est un groupe de type -SR¹, dans ce cas, la polymérisation pourra se faire sur deux extrémités du composé précurseur de formule (III).

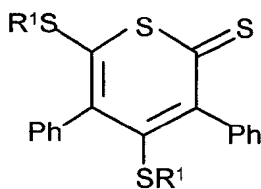
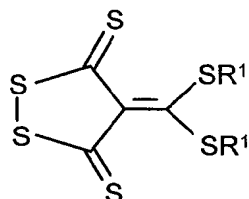
Selon ce mode particulier de l'invention, les composés de formule (IIIA) peuvent être choisis parmi les composés de formules suivantes, dans lesquelles les groupes R¹, identiques ou différents, sont définis tels que précédemment :



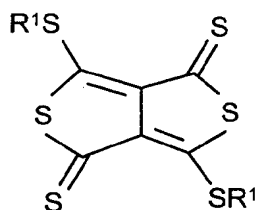
et notamment :



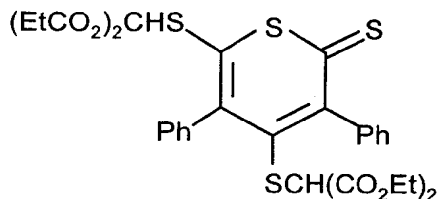
Comme indiqué précédemment, ces composés de formule (IIIA) peuvent être tels que R⁴ et SR¹ ou R⁴ et R³ font partie d'un même cycle carboné ou hétérocyclique, tel que par exemple, les composés suivants :



16



et plus particulièrement :



5

L'invention concerne également les polymères susceptibles d'être obtenus par ce mode particulier. Ces polymères présentent généralement un indice de polydispersité d'au plus 2, voire d'au plus 1,5.

Enfin, le procédé de synthèse des polymères précurseurs de formule générale (II) permet également de synthétiser des polymères présentant un faible indice de polydispersité. Ces polymères précurseurs présentent, en général, un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

De préférence, n supérieur ou égal à 6.

15

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

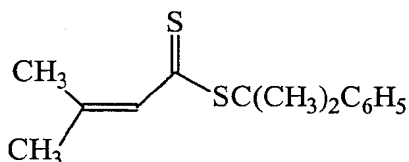
EXEMPLES

20 1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS PRÉCURSEURS DE FORMULE (III)

Exemple 1.1 : Synthèse d'un dithioester de formule (IIIA)

On synthétise le dithioester de formule (IIIA) suivante :

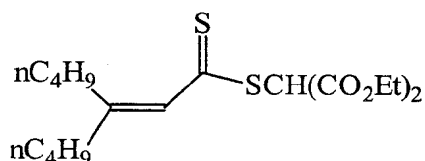
25



Le procédé est tiré de la référence S. Masson, A. Thuiller, *Tetrahedron Letters*, vol. 23, 4087-4090. Ainsi, le 3-oxo butanedithioate de cumyle est traité par 3 équivalents de CH_3Li à -10°C , puis le produit obtenu est hydrolysé en milieu chlorhydrique. Le produit de réaction est ensuite traité par de l'acide paratoluène sulfonique (0,5 eq.) au reflux du toluène. Le produit purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole). Le rendement est de 40 %.

Exemple 1.2 : Synthèse du dithioester de formule (IIIA)

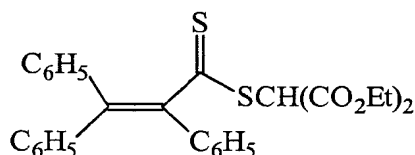
On synthétise le dithioester de formule (IIIA) suivante :



Le procédé est tiré de la référence H. Vestmijze, H. Kleijn, J. Meijer, P. Vermeer, *Synthesis*, 1979, 432-434. Ainsi, on prépare une suspension de $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ (1 eq.) dans du THF en présence de Cu(I)Br (0,07 eq.). Puis, on ajoute un équivalent de CS_2 à -50°C . Le produit de réaction est ensuite alkylé avec 1,3 équivalent de bromomalonate de diéthyle. Le dithioester obtenu est isolé par extraction et distillation. Le rendement est de 30 %.

Exemple 1.3 : Synthèse du dithioester de formule (IIIA)

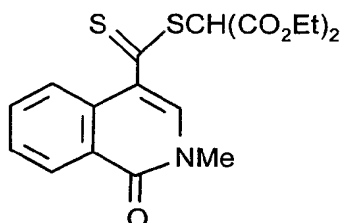
On synthétise le dithioester de formule (IIIA) suivante :



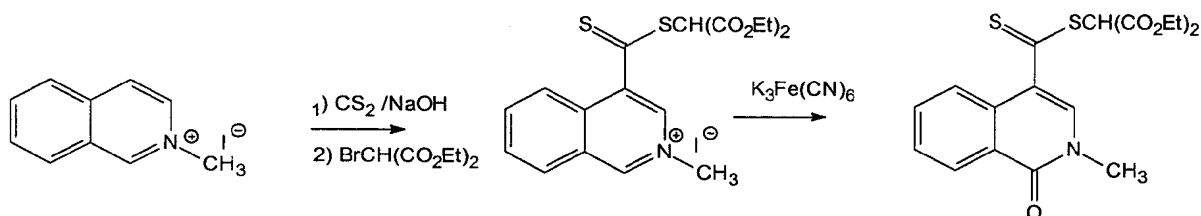
Le dérivé organomagnésien issu du triphénylbromoéthylène (1 eq.) est traité avec CS_2 (1eq.) à -50°C en présence de Cu(I)Br (0,1 eq.). Le milieu est ramené à -20°C et traité par 0,5 eq. de chloromalonate de diéthyle. Après hydrolyse, extraction et lavage, le produit est isolé sur colonne chromatographique de silice (éluant : heptane/acétate d'éthyle dans un rapport 9/1). Le rendement est de 12 %.

Exemple 1.4 : Synthèse du dithioester de formule (IIIA)

On synthétise le dithioester de formule (IIIA) suivante :



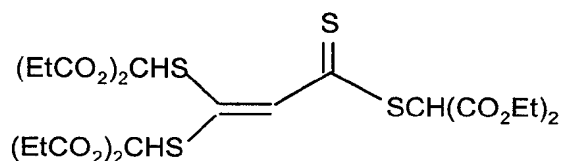
- 5 Le procédé est tiré de la référence G. Kobayashi, Y. Matsuda, Y. Tominaga, K. Mizuyama, Chem. Pharm. Bull., vol. 23, 2749-2758 (1975). Le procédé est le suivant :



- 10 On traite 1 équivalent d'iodure de N-méthyl quinolinium dans le diméthyl sulfoxyde par 2 équivalents de CS₂ en présence de NaOH en poudre. Le dithiocarboxylate est isolé par filtration, puis il est traité en milieu méthanolique en présence de bromomalonate de diéthyle. Le solide ainsi obtenu est recristallisé dans le méthanol. Le dithiocarboxylate est ensuite oxydé dans l'acétone en présence de K₃Fe(CN)₆ et de NaOH ; le produit de réaction est reprécipité dans l'eau et recristallisé dans le méthanol. Le rendement est de 35 %.

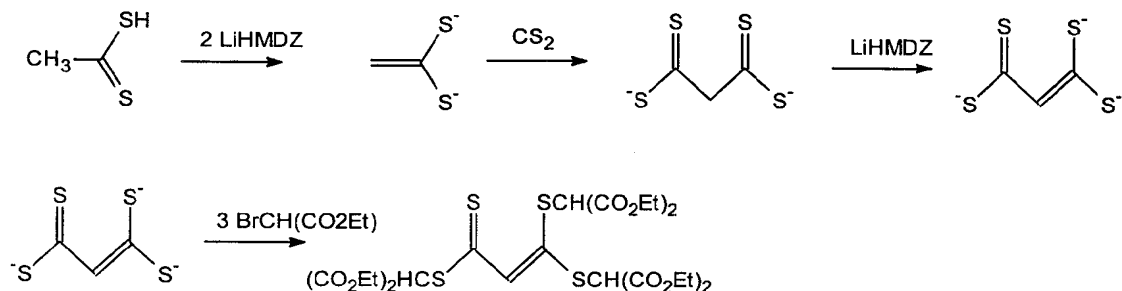
Exemple 1.5 : Synthèse du dithioester de formule (IIIB)

- 20 On synthétise le dithioester de formule (IIIB) suivante :



- 25 Le procédé est tiré de la référence K. Hartke, N. Rettberg, *Tetrahedron Letters*, 1991, 32, 4679.

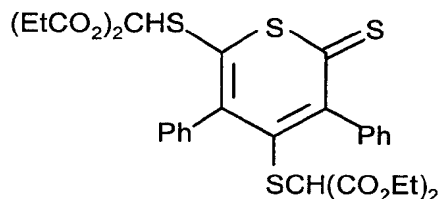
- On traite un équivalent d'acide dithioacétique avec 2 équivalents du sel lithien de l'hexaméthylidisilazane (Li(HMDS)). La température est amenée à -78°C puis CS₂ (1eq.) est ajouté ; le milieu est amené à température ambiante pour former le produit de C-addition. Li(HMDS) (1eq.) est ajouté pour obtenir le trianion qui est à son tour trialkylé avec du bromomalonate de diéthyle.



Exemple 1.6 : Synthèse d'un dithioester de formule (IIIB)

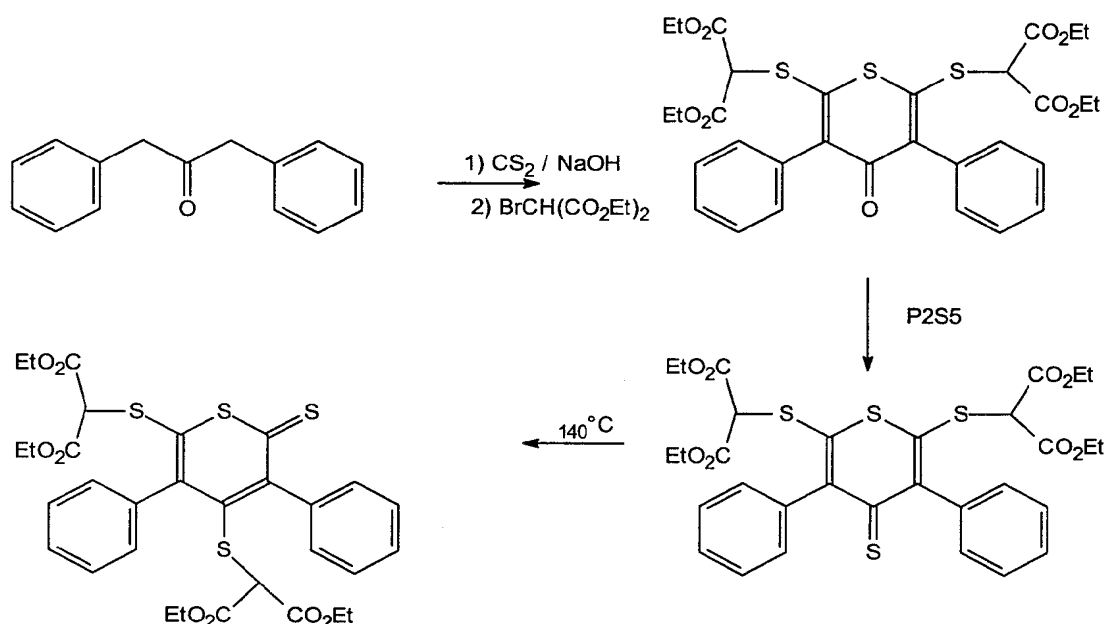
On synthétise le dithioester de formule (IIIB) suivante :

10



15

Le composé est préparé par une modification de la procédure décrite par H. J. Teague et W. P. Tucker, J. Org. Chem. 1967, 32, 3140-3144) en remplaçant l'agent alkylant par une quantité équivalente de chloromalonate de diéthyle (rendement global 27 %)



5 2. PREPARATION DES HOMOPOLYMERES DE FORMULE (II)

Ces exemples démontrent que la polymérisation radicalaire est contrôlée grâce à l'utilisation de précurseurs de formule générale (III). Le contrôle de la réaction apparaît au travers des valeurs des indices de polymolécularité $I_p = M_w/M_n$, inférieurs à 1,5, et des valeurs de masse moléculaire en nombre M_n , proches des valeurs théoriques et exprimées par la formule suivante :

$$M_n = \frac{M_m}{M_p} \frac{X}{100} M_{mol}$$

- 15 avec : M_m : mole(s) de monomère
 M_p : mole(s) de précurseur de formule (III)
 X : conversion du monomère (%)
 M_{mol} : masse molaire du monomère (g/mol)

Dans les exemples ci-dessous les (co)polymères sont analysés en GPC avec le THF comme solvant d'élution ; les masses moléculaires sont exprimées en équivalents polystyrène (g/mol).

Exemple 2.1 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre:

- 0,003 mmol (0,6 mg) d'azo-bis isobutyronitrile (AIBN),
- 10 mmol (1 g) d'acrylate d'éthyle, et
- 0,13 mmol (32,5 mg) du précurseur de l'exemple 1.1.

5

Le tube est connecté à une rampe à vide, plongé dans l'azote liquide, puis trois cycles "congélation / vide / retour à l'ambiante" sont effectués sur le contenu du tube afin de le dégazer. Le tube est ensuite scellé sous vide. Après retour à l'ambiante, il est immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C.

10

La polymérisation dure 28 heures.

Le polymère est récupéré par ouverture du tube puis évaporation des traces de monomère résiduel, puis analysé par GPC. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 65 %
- masse molaire moyenne en nombre M_n = 5500

15

- indice de polydispersité I_p = 1,24

20

Exemple 2.2 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol (0,6 mg) d'AIBN,
- 10 mmol (1 g) d'acrylate d'éthyle, et
- 0,13 mmol (48,6 mg) du précurseur de l'exemple 1.2.

25

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.1.

30

La polymérisation dure 32 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 72 %
- masse molaire moyenne en nombre M_n = 5250

35

- indice de polydispersité I_p = 1,28

Exemple 2.3 : homopolymère de l'acrylate de butyle

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol (0,6 mg) d'AIBN,
- 15 mmol (1,92 g) d'acrylate de butyle, et
- 0,1 mmol (25 mg) du précurseur de l'exemple 1.1.

5

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.1.

La polymérisation dure 35 heures à 80°C.

10 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 70 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 12500$
- indice de polydispersité $I_p = 1,19$

15

Exemple 2.4 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

20

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol (0,6 mg) d'AIBN,
- 10 mmol (1 g) d'acrylate d'éthyle, et
- 0,13 mmol (62 mg) du précurseur de l'exemple 1.3.

25

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.1.

La polymérisation dure 48 heures à 80°C.

30 Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 23%
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 1500$
- indice de polydispersité $I_p = 1,21$

35

Exemple 2.5 : homopolymère de l'acrylate d'éthyle

On introduit dans un tube de verre :

- 0,003 mmol (0,6 mg) d'AIBN,

- 10 mmol (1 g) d'acrylate d'éthyle, et
- 0,13 mmol (45,6 mg) du précurseur de l'exemple 1.4.

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.1.

La polymérisation dure 23 heures à 80°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 55 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 4100$
- indice de polydispersité $I_p = 1,19$

Exemple 2.6 : homopolymère du styrène

On introduit dans un tube de verre :

- 9,6 mmol (1 g) de styrène, et
- 0,12 mmol (30 mg) du précurseur de l'exemple 1.1.

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.25.

La polymérisation dure 72 heures à 110°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 85 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 7500$
- indice de polydispersité $I_p = 1,15$

Exemple 2.7: homopolymère du styrène

On introduit dans un tube de verre :

- 9,6 mmol (1 g) de styrène, et
- 0,12 mmol (77 mg) du précurseur de l'exemple 1.5.

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.1.

La polymérisation dure 72 heures à 110°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 75 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 4200$
- indice de polydispersité $I_p = 1,28$

Exemple 2.8 : homopolymère du styrène

On introduit dans un tube de verre :

- 9,6 mmol (1 g) de styrène et
- 0,12 mmol (63 mg) du précurseur de l'exemple 1.6.

Après remplissage, le tube est dégazé et scellé sous vide de manière analogue à l'exemple 2.1. La polymérisation dure 72 heures à 110°C.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 80 %
- masse molaire moyenne en nombre $M_n = 4600$
- indice de polydispersité $I_p = 1,35$

3 - SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS DE FORMULE (I)

Exemple 3.1 : copolymère à bloc p(AEt-b-St)

On prépare une solution mère à partir de :

- 4 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,175 g de précurseur de l'exemple 1.1, et
- 8,8 mg d'AIBN.

On introduit 1,06 g de cette solution dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC :

- taux de conversion : 76 %
- masse moléculaire moyenne $M_n = 5300$,

- indice de polydispersité $I_p = 1,21$

On introduit dans le ballon :

- 5 - 2,08 g de styrène, et
 - 4,4 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC :

- 10 - taux de conversion : 91 %,
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 19\,000$,
 - indice de polydispersité $I_p = 1,19$

Exemple 3.1 : copolymère à bloc p(St-b-ABu)

15

On prépare une solution mère à partir de :

- 5,1 g de styrène,
 - 0,175 g de précurseur de l'exemple 1.1, et
 - 10 mg d'AIBN.

20 On introduit 1 g de cette solution dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC :

- 25 - taux de conversion : 82 %
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 6000$
 - indice de polydispersité $I_p = 1,23$

On introduit dans le ballon :

- 30 - 1g d'acrylate de butyle
 - 4,4 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

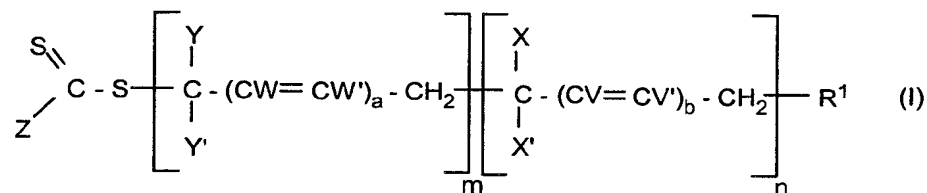
35 Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC :

- taux de conversion : 95 %,
 - masse moléculaire moyenne $M_n = 12200$
 - indice de polydispersité $I_p = 1,31$

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation, par polymérisation radicalaire, de polymères à blocs de formule générale (I) :

5



dans laquelle :

- Z est un radical alcène ou alcyne, éventuellement substitué par :

- . un groupe alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- . un cycle carboné saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,
- . un hétérocycle saturé ou non, éventuellement substitué,
- . des groupes alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR'), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR'), carbamoyle (-CONR'₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR'₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR'), S-alkyle, S-aryle, organosilyle,
- . des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

20

- R¹ représente :

- . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
 - . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - . un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués ou des groupes aromatiques substitués, des groupes : alkoxycarbonyl ou aryloxy carbonyl (-COOR'), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR'), carbamoyle (-CONR'₂), cyano (-CN), alkylcarbonyl, alkylarylcarbonyl, arylcarbonyl, arylalkylcarbonyl, phthalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR'₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR'), S-alkyle, S-aryle, organosilyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

25

30

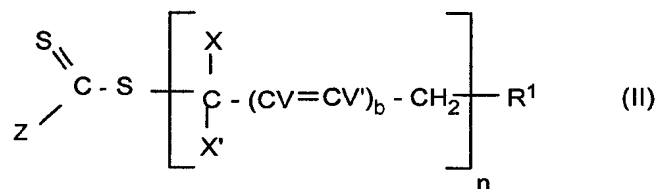
35

R' représentant un groupe alkyle ou aryle,

- **V, V', W et W'**, identiques ou différents, représentent : H, un groupement alkyle, ou un halogène,
- **X, X', Y et Y'**, identiques ou différents, représentent H, un halogène, ou un groupe R", OR", OCOR", NHCOH, OH, NH₂, NHR", N(R")₂, N(R")₂, H₂N⁺O⁻, (R")₂N⁺O⁻, NHCOR",
- 5 CO₂H, CO₂R", CN, CONH₂, CONHR" ou CON(R")₂, dans lesquels R" est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène, organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène, ou sulfonique,
- **a et b**, identiques ou différents, valent 0 ou 1,
- 10 - **m et n**, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

procédé dans lequel on met en contact :

- 15 - un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$,
- un composé précurseur de formule générale (II) :



- un initiateur de polymérisation radicalaire.

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques d'acide carboxylique, les amides de la vinylamine, les amides des acides carboxyliques insaturés et les nitriles vinyliques.

25

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R¹ représente :

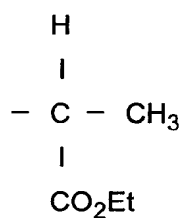
- un groupe de formule CR¹²R¹³R¹⁴, dans laquelle :
 - . R¹², R¹³ et R¹⁴ représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus, ou
 - 30 . R¹² = R¹³ = H et R¹⁴ est un groupe aryle, alcène ou alcyne, ou
- un groupe -COR¹⁵ dans lequel R¹⁵ représente un groupe (i), (ii) ou (iii).

4. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que R¹ est un groupement choisi parmi les groupements :

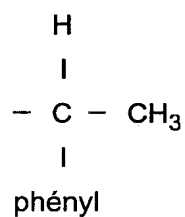
35

28

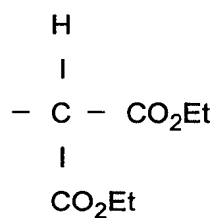
5



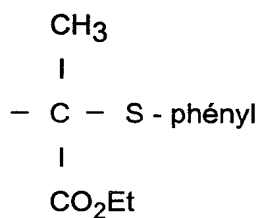
10



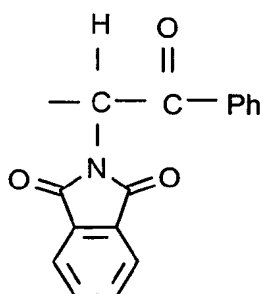
15



20

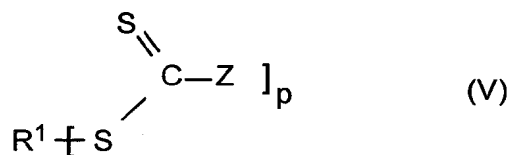
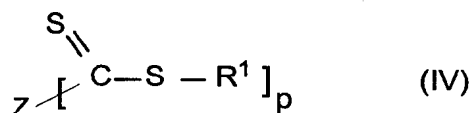
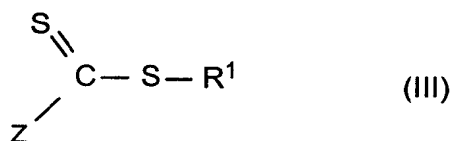


25



30

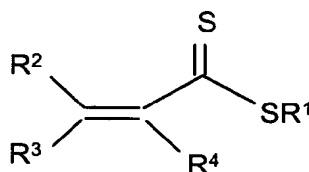
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé précurseur de formule générale (II) est un polymère, et en ce que ledit polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV}')_b = \text{CH}_2$ au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire, et un composé de formule générale (III), (IV) ou (V) :



p étant compris entre 2 et 10.

- 10 6. Procédé de préparation de polymères à blocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 7 en utilisant :
 - des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
 - à la place du composé précurseur de formule (II) le polymère à blocs issu de la mise en
- 15 oeuvre précédente.
7. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou 6.
- 20 8. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.
9. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.
- 25 10. Procédé de préparation de polymères à blocs, par polymérisation radicalaire, dans lequel, dans une première étape, on met en contact :
 - un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV}')_b = \text{CH}_2$
 - un composé de formule générale (IIIA) :

30



dans laquelle au moins R² ou R³ représente un groupe SR¹, identiques ou différents, et
 - un initiateur de polymérisation radicalaire,

puis on répète au moins une fois la mise en oeuvre de la première étape en utilisant :

- 5 - des monomères différents de la première étape, et
 - à la place du composé de formule (IIIA), le polymère issu de la mise en oeuvre précédente.

- 10 11. Polymère à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé selon la revendication 10.

12. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.

- 15 13. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.

- 20 14. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé qui consiste à mettre en contact un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')_b = CH₂, un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule (III), (IV) ou (V).

15. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.

- 25 16. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

PCT/FR 98/02891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F293/00 C08F2/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 January 1998 *page 5, lines 9-15; page 14, lines 27-28; page 4, line 1- page 6, line 6* see page 6, lines 1-6	1-3,5-16
X	EP 0 348 166 A (KURARAY CO) 27 December 1989 * page 3, lines1-10; page3, line 40; page 3,lines 44-48; page 5, lines15-25* see page 15, lines 40-43 -/--	1-3,5-7, 10,11,14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 1999

Date of mailing of the international search report

03/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 98/02891

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MOEBIUS M ET AL: "BESCHLEUNIGER FUER CYANACRYLATKLEBSTOFFE" PLASTE UND KAUSCHUK, vol. 39, no. 4, 1992, page 122/123 XP002046219 *formula 2 * ---	1-16
Y	WO 96 15157 A (DU PONT ;COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 May 1996 see the whole document ---	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001), 29 October 1992 & JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD), 17 July 1992 *formula 4 * see abstract ---	1-16
A	US 2 396 997 A (FRYLING ET AL) 19 March 1946 see page 3, line 1-5 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02891

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9801478 A	15-01-1998	AU 3603397 A	02-02-1998
EP 0348166 A	27-12-1989	JP 2018177 C	19-02-1996
		JP 2077478 A	16-03-1990
		JP 7053846 B	07-06-1995
		CA 1340226 A	15-12-1998
		DE 68914726 D	26-05-1994
		DE 68914726 T	04-08-1995
		US 5186783 A	16-02-1993
		US 5254198 A	19-10-1993
WO 9615157 A	23-05-1996	AU 4103596 A	06-06-1996
		BR 9510336 A	02-06-1998
		CA 2205030 A	23-05-1996
		EP 0791016 A	27-08-1997
		JP 10508885 T	02-09-1998
US 2396997 A	19-03-1946	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No

PCT/FR 98/02891

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F293/00 C08F2/38				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
P, X	WO 98 01478 A (LE TAM PHUONG ;MOAD GRAEME (AU); RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA) 15 janvier 1998 * page 5, ligne 9-15 ; page 14, ligne 27-28 ; page 4, ligne 1 - page 6, ligne 6* voir page 6, ligne 1-6 ---	1-3, 5-16		
X	EP 0 348 166 A (KURARAY CO) 27 décembre 1989 * page 3, ligne 1-10 ; page 3, ligne 40 ; page 3, ligne 44-48 ; page 5, ligne 15-25* voir page 15, ligne 40-43 --- -/--	1-3, 5-7, 10, 11, 14		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
° Catégories spéciales de documents cités:				
<table border="0"> <tr> <td> "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée </td> <td> "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets </td> </tr> </table>			"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 19 février 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 03/03/1999		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Hammond, A		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/02891

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	MOEBIUS M ET AL: "BESCHLEUNIGER FUER CYANACRYLATKLEBSTOFFE" PLASTE UND KAUTSCHUK, vol. 39, no. 4, 1992, page 122/123 XP002046219 * formule 2 *	1-16
Y	WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 mai 1996 voir le document en entier	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 528 (C-1001), 29 octobre 1992 & JP 04 198303 A (SANYO CHEM IND LTD), 17 juillet 1992 * formule 4 * voir abrégé	1-16
A	US 2 396 997 A (FRYLING ET AL) 19 mars 1946 voir page 3, ligne 1-5	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Derr. Internationale No

PCT/FR 98/02891

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9801478 A	15-01-1998	AU 3603397 A	02-02-1998
EP 0348166 A	27-12-1989	JP 2018177 C	19-02-1996
		JP 2077478 A	16-03-1990
		JP 7053846 B	07-06-1995
		CA 1340226 A	15-12-1998
		DE 68914726 D	26-05-1994
		DE 68914726 T	04-08-1995
		US 5186783 A	16-02-1993
		US 5254198 A	19-10-1993
WO 9615157 A	23-05-1996	AU 4103596 A	06-06-1996
		BR 9510336 A	02-06-1998
		CA 2205030 A	23-05-1996
		EP 0791016 A	27-08-1997
		JP 10508885 T	02-09-1998
US 2396997 A	19-03-1946	AUCUN	